

# スプレー法を用いて有機チタン化合物チタニル(Ⅳ) アセチルアセトナート溶媒として酸化チタン薄膜作成

Preparation of  $\text{TiO}_2$  thin film by spray pyrolysis method using  $\text{Ti}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_2$  solution

顧 萍 (王 百 合)  
Ping GU (Yuri OH)

和歌山大学教育学部

2007年10月4日受理

## Abstract

$\text{TiO}_2$  thin films were prepared by cost-effective spray pyrolysis method. The solution containing  $\text{Ti}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_2$  as a titanium source, ethanol was deposited onto glass at substrate temperatures of 400-450°C using pulsed spray solution method. Six kinds of thin films were made. Physical properties of the  $\text{TiO}_2$  thin films and the effect of the photocatalyst were evaluated using x-ray diffraction and transmission measurement.

## 【要旨】

本研究は、薄膜の実用的であるコーティング法の中でも最もシンプルなスプレー法を用いて、チタニル(Ⅳ)アセチルアセトナート  $[\text{Ti}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_2]$  を溶媒とした  $\text{TiO}_2$  薄膜の作成を試みた。作成した  $\text{TiO}_2$  薄膜の物性及び光触媒効果の評価を行った。薄膜厚さ、制膜速度、制膜温度をパラメータとして、6種類の薄膜を作成した。最も光触媒効果を持つ  $\text{TiO}_2$  薄膜を効率的に作る条件について実験、考察を重ねた。作成した薄膜について、透過率測定、x線回折測定を行い、物性評価した。結果は、スパッタリング法や化学蒸着法のような高度な装置を用いた場合と変わらないほどの薄膜の作り方を確立した。

## 【はじめに】

酸化チタンは光触媒として広く使われている。酸化チタンにはルチル、アナターゼ、ブルッカイトという3種類の結晶構造がある。その中でも光触媒として最も多く利用されているアナターゼ型構造の結晶である。ルチル型が最も安定した結晶形態であり、アナターゼ型とブルッカイト型は高温になるとルチル型に変わる。いったんルチル型結晶になると不可逆で、温度を下げても元に戻らない特性がある。

光触媒反応は酸化チタンの表面で行う。高い光触媒効果を得るために、様々な方法で、アナターゼ型の結晶構造を持つ酸化チタン薄膜を作成する研究が行われている。薄膜の作成方法は、ウェットプロセスとドライプロセスがある。ウェットプロセス法の中では、スプレー法が低コストで、シンプルな方法であるため、注目されている。これまで、さまざまな溶媒を用いて、溶剤の中に塩酸や硫酸など強い酸性物質を使っている<sup>1-3)</sup>。本研究では、危険性を持つ、また環境汚染を引き起こす可能性がある酸性物質を使わずに、 $\text{Ti}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_2$  を溶媒として、スプレー法を用いて、光触媒効果を発揮するアナターゼ型の酸化チタン薄膜を作成する

ことができた。作成した薄膜の物性評価を行い、光触媒効果について検証した。

## 【実験】

スプレー法は薄膜を作成するシンプルな技術の1つと知られている。本実験は、スプレー法を用いて有機チタン化合物を溶媒として、加熱器の上に置かれた基板に堆積するように噴射する。加熱にすることにより原料溶液を熱分解させ、イオン化にする。イオン化されたTi原子は空気中の酸素分子と反応するにより、基板上に  $\text{TiO}_2$  薄膜を生成する。また、基板の温度を制御により、アナターゼ型結晶構造を得ることができる。実験では、薄膜の基板はカバーガラスを使用した。基板は0°Cから550°Cまで制御可能なヒーターの上に固定しておく、噴射口は基板の鉛直約30cm上方に設置されている。噴射口の大きさはダイヤルを回すことで調節できる。噴射時の基板温度、噴射時間などはコンピューターによって制御している。溶液と圧力ガス(窒素ガス)を同時に出すことにより、霧状の溶液が基板に向かって噴射され、カバーガラス基板の上に酸化チタンの薄膜ができる仕組みである。使われている溶液は、

[ $\text{Ti}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_2$ ] 溶媒にエタノール( $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ )を入れて薄めて、濃度 $0.1\text{mol/l}$ のものである。すべて溶液は透明になるまで充分(約2時間)に攪拌した。薄膜厚さ、制膜速度、基板温度が薄膜作成のパラメータとして、

表1に示す6個の条件で $\text{TiO}_2$ 薄膜を作成した。これらの薄膜の透過スペクトル及びx線回折を測定し、物性評価をした。

表 1

サンプル番号	溶液の量	ダイヤル値	制膜温度(℃)
001	20ml	15	400
002	40ml	15	400
003	40ml	20	400
004	20ml	15	450
005	20ml	20	450
006	40ml	20	450

## [結果と考察]

### 1. 透過率測定の結果・考察

表1に示している6つの薄膜の透過率測定を行った。透過スペクトルは図1に示している。比較のために基板のカバーガラスの透過スペクトル(系列7)も示している。系列1～6で示しているのはそれぞれ表1に示している薄膜の001～006番の透過スペクトルである。図1でわかるように、カバーガラス基板の吸収端より長波長側に薄膜の吸収端があり、カバーガラスのとは

成した $\text{TiO}_2$ 薄膜の透過率の測定でも同様の結果が出ている。また、吸収端より長波長側に現れた波状は薄膜表面と基板表面での多重反射の干渉によるものである。この干渉波が現れたことから、薄膜は平坦であることを示唆している。この干渉波から薄膜の厚さを見積ることができる。図1から液量が20mlの時、薄膜の厚さは、基板の温度が $400^\circ\text{C}$ の時約200nmで、 $450^\circ\text{C}$ の時約300nmであることがわかった。図2で示すスパッタリング法で作った薄膜とほぼ同じ厚さとなっている。

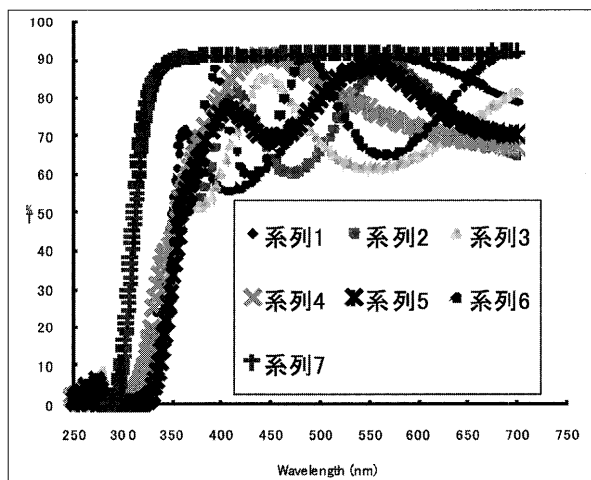
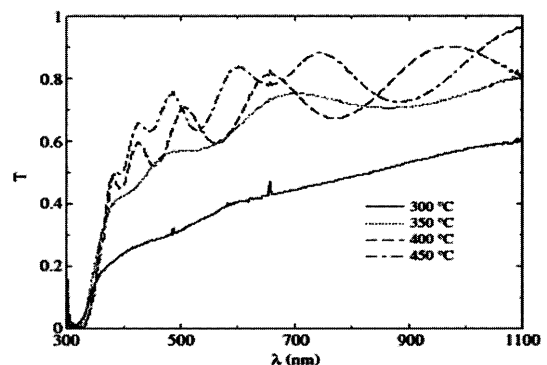


図 1. 透過スペクトル

明らかにずれているため、酸化チタン薄膜を堆積できたことが示唆している。酸化チタンのアナターゼ型結晶のバンドギャップは388nmで、全ての薄膜の吸収端がほぼ同じで、約327nmにある。これは薄膜にすることによって吸収端は388nmから短波長ブルーシフトしていると思われる。この吸収端のブルーシフトは、薄膜が薄い場合、量子サイズ効果が現れているのではないかとと思われる。これらのことから、この327nm付近の吸収端は酸化チタンによる吸収であると言える。それを証明するものとして、図2のスパッタリング法により作

図 2. スパッタリング法で作成した $\text{TiO}_2$ 薄膜の透過スペクトル<sup>3)</sup>

### 2. x線回折の結果・考察

表1で示す溶液の量、噴射ダイヤル値(一回の噴射量)、基板温度の値を変えて作った6つの薄膜のx線回折測定結果を示す。これらのx線回折の結果をもとに、制膜速度、膜厚、制膜温度の三つの視点から光触媒効果がある薄膜の制作条件について考察する。

図3はスパッタリング法によって作成した $\text{TiO}_2$ 薄膜のx線回折結果である。スパッタリング法は、特別な装置と長時間を必要として、均一で緻密な薄膜を作ることが可能である。図3にx線の回折角度は $2\theta$ 前後[(101)面による回折]、 $48^\circ$ 前後[(200)面による回折]で回折ピークがある。また基板の温度が上昇につれて、こ

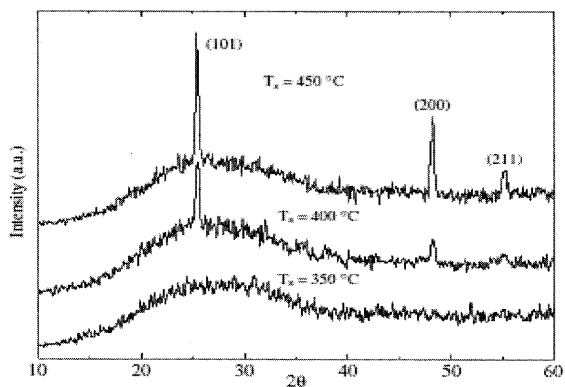


図 3．スプレー法で作成したTiO<sub>2</sub>薄膜のx線回折結果<sup>3)</sup>

の回折ピークは顕著に出ている。この約26°と約48°に出ている回折ピークはアナターゼ型結晶構造によるものである。この回折ピークが強く出るほど、薄膜中にアナターゼ型結晶構造が多く含まれて、優れた光触媒

効果を発揮する薄膜であることがわかっている。

#### a．制膜速度

制膜速度(溶液の噴射ダイヤル値)は異なる二組の四つのサンプルが表2に示す。

図4は40mlの溶液を37分で作成した薄膜で、制膜速度に直すと1.08ml/分である。一方、図5薄膜は40mlの溶液を10分で制膜した。速度に直すと4.00ml/分である。

図4と図5からわかるように、回折角度が26°と48°に回折ピークがある。これはこの二つの薄膜にアナターゼ型結晶構造を持っていることを示している。また、x線回折結果から、図4の薄膜は図5のものに比べて約四倍の時間をかけて制膜しているにもかかわらず、生成されたTiO<sub>2</sub>の結晶構造はそれほど変わらないことがわかる。制膜速度の速い図5の場合、回折角度48°に示されるピークが顕著に現れている。

表 2

溶液の量	ダイヤル値	制膜温度(°C)	噴射時間(分)	制膜速度(ml/分)
40ml	15	400	37	1.08
40ml	20	400	10	4.00
20ml	15	450	26	0.769
20ml	20	450	4	5.00

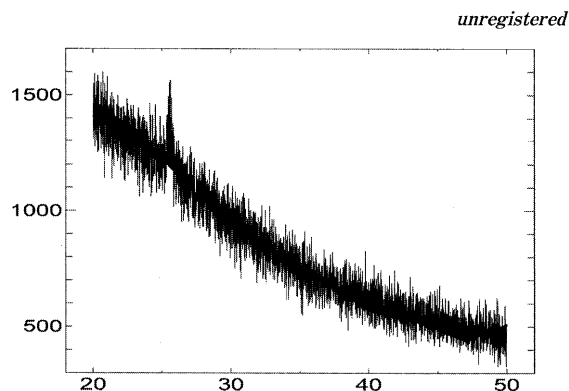


図 4．制膜速度にすると1.08 ml/分で作成した薄膜のx線回折結果(基板温度400°C)

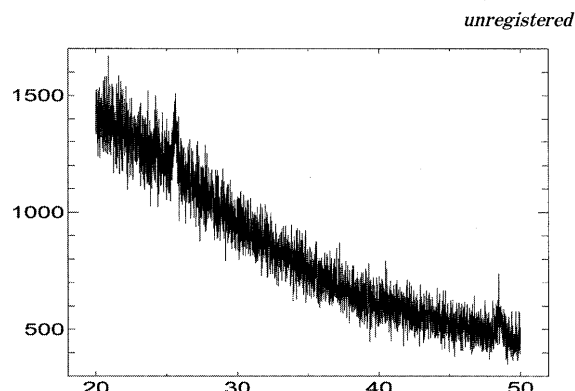


図 5．制膜速度にすると4.00 ml/分で作成した薄膜のx線回折結果(基板温度400°C)

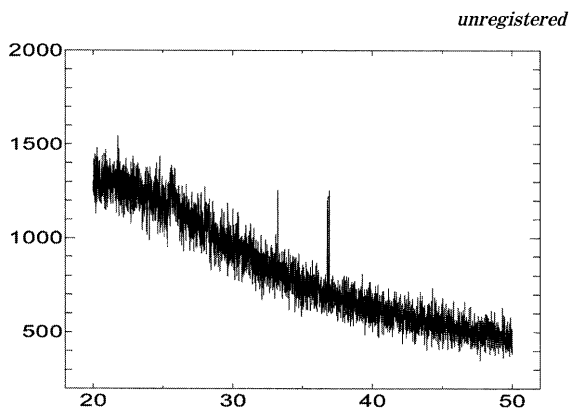


図 6．制膜速度は0.769 ml/分で作成した薄膜のx線回折結果(基板温度450°C)

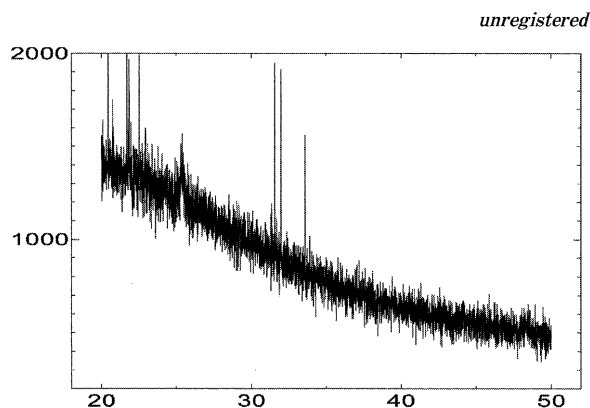


図 7．制膜速度は0.769 ml/分で作成した薄膜のx線回折結果(基板温度450°C)

図6の薄膜は基板の温度450℃、溶液量は20mlの場合、制膜に26分をかかり、制膜速度は0.769ml/分である。図7の場合、同じ基板温度、同じ20mlの溶液を全部噴射されたのは4分をかかり、制膜速度は5.00ml/分である。図6と図7からもわかるように、回折角度が26°と48°にも回折ピークがある。この二つの薄膜もアナターゼ型結晶構造を持っていることがわかる。この二つの薄膜の制膜速度差は約6.5倍である。しかし、アナターゼ型結晶構造を表す回折ピーク26°における違いを見ると、これもあまり変わっていない。これらの結果から、この溶剤では、短時間で質良い膜を作ることができると思われる。このスプレー法の実験は、スパッタリング法を用いて作られた膜とほぼ同程度にアナターゼ型結晶構造が得られると考えられる。

#### **b. 膜厚さ(吹き付ける溶液の量)の違いによる考察**

吹き付ける溶液の量に関しては、少なすぎると基板の上にできた酸化チタンの結晶は点在している状態になり、基板全部覆う薄膜にはならない。逆に多すぎると、基板の上には酸化チタンの膜はできているのに重ねて作ることになる。これによって光触媒効果の減衰はないが、有機物の分解効果は光触媒表面に接している部分だけで起こるので、重なっている膜は無駄になる。従って、吸収する光の進入長とほぼ同じ厚さの薄

膜が作成できる程度の溶液の量を吹き付けることが最適であると考えられる。

図8と9はそれぞれ、基板の温度400℃、制膜速度も同じで、吹き付け液量は20mlと40mlの薄膜のx線回折測定結果である。吹き付ける溶液の量だけが違って、すなわち薄膜の厚さが異なる場合では、アナターゼ型結晶構造を示す、回折角度26°におけるピークの強度はあまり変わらない。

また、図10と11それぞれは、基板温度450℃、制膜速度も同じで、吹き付け液量は20mlと40mlの場合で作成した薄膜のx線回折測定結果である。図10と図11を比べると吹き付けた溶液量40ml(薄膜が厚い)の場合、図11の方が少しだけ26°の回折ピークが顕著に現れている。これは、基板の温度450℃の時、吹き付け溶液量は40mlの場合、アナターゼ型結晶が多くに出来ていると思われる。20ml、400℃では、薄膜の厚さは約200nmである。450°の時約300nmである。従って、吸収端(327nm)とほぼ同じ厚さの薄膜を作るために、20mlの溶液を用いる時、基板の温度が450℃以上に必要である。

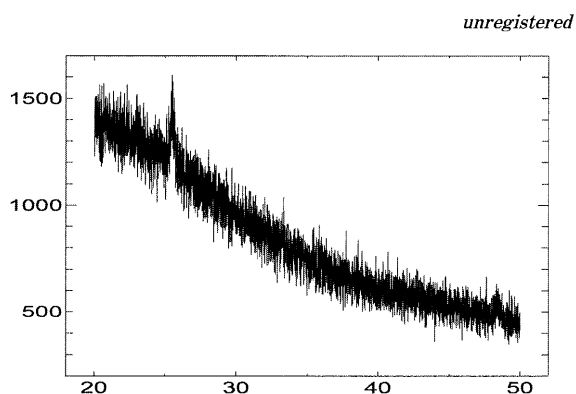


図8. 400℃で溶液量20mlのx線回折結果

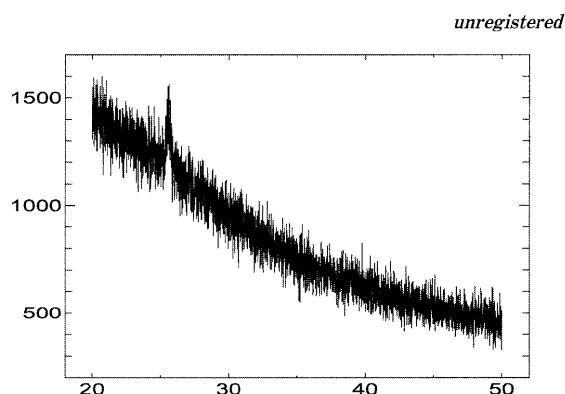


図9. 400℃で溶液量40mlのx線回折結果

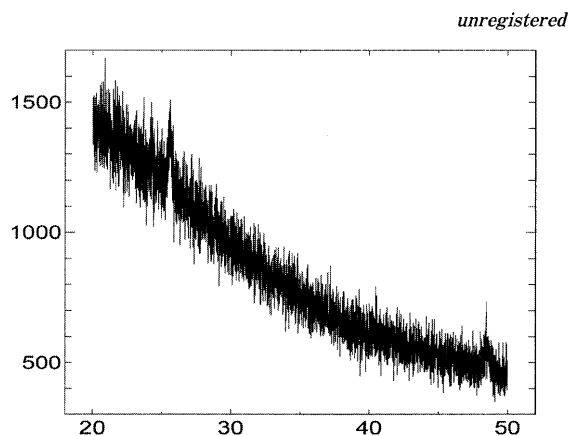


図10. 450℃で溶液20mlの時x線回折結果

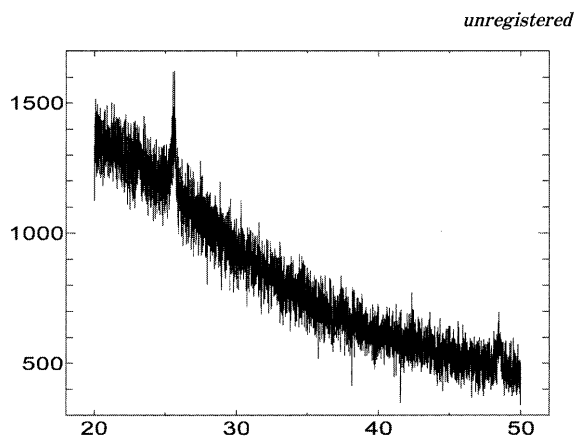


図11. 450℃で溶液40mlの時x線回折結果

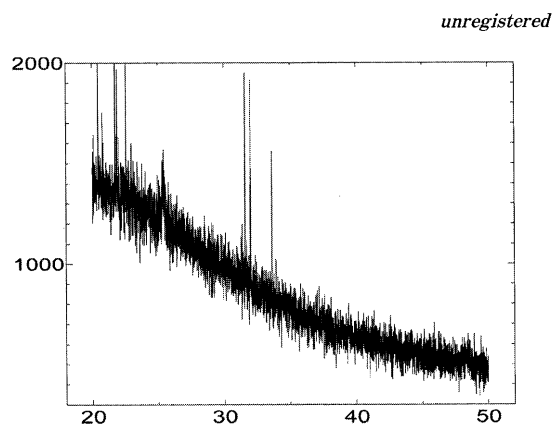


図12. 400℃で溶液量40mlのx線回折結果

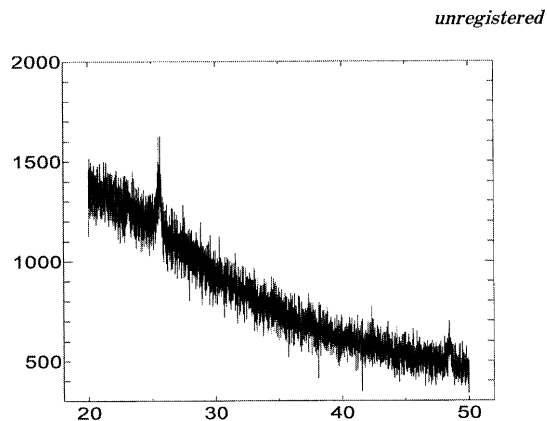


図13. 450℃で溶液量40mlのx線回折結果

### c. 温度の違いによる考察

スパッタリング法による制膜によれば、図3で示すように温度が上がるほど、アナターゼ型結晶の回折角度26°と48°でのピークは強くなっていくことがわっている。図12と13を見るとアナターゼ型TiO<sub>2</sub>結晶の(200)面による48°での回折ピークの強度の違いは、あまりないようである。しかし、(101)面による26°の回折ピークは400℃の場合より450℃の方が強く出ていることがわかった。チタニル(Ⅳ)アセチルアセトナート溶媒は基板温度が450℃の場合、アナターゼ型TiO<sub>2</sub>結晶が多く出来ていることがわかった。

### 【結論】

チタニル(Ⅳ)アセチルアセトナート溶剤を用いて、スプレー法によるTiO<sub>2</sub>薄膜を作成する時、制膜速度は4～5 ml/分程度まで上げて光触媒機能を発揮する薄膜を作成できることがわかった。溶液の量に関しては、基板の大きさが20mm×20mmの場合、濃度が0.1mol/lの場合、20mlでもTiO<sub>2</sub>結晶薄膜を敷き詰めるのに概ね満足した量であるが、アナターゼ型TiO<sub>2</sub>薄膜の吸収端約327nmとほぼ同じ厚さである膜を作るために40ml溶液が必要であることがわかった。すなわち、単位面積当たり溶液の量は0.05～0.1ml/mm<sup>2</sup>であれば、アナターゼ型TiO<sub>2</sub>薄膜の吸収端(327nm)とほぼ同じ厚さの薄膜でできることがわかった。これ以上、溶液量を増えても、光触媒効果が増加しないと思われる。基板温度については、400℃でもアナターゼ型TiO<sub>2</sub>結晶薄膜が

できることがわかった。よりアナターゼ型結晶が多く含む薄膜を作るため、450℃で制膜した方が優れた薄膜できることも実験結果からわかった。以上のことから、チタニル(Ⅳ)アセチルアセトナート溶媒を用いて、短時間にかつ低い温度でもアナターゼ型のTiO<sub>2</sub>薄膜を作成できると思われる。すなわち、低コストで光触媒効果を発揮できる薄膜を作るに適している材料であることを示唆している。

### 【参考文献】

1. Masayuki Okuya and Katsuyuki Shiozaki 「Porous TiO<sub>2</sub> thin films prepared by spray pyrolysis deposition (SPD) technique and their application to UV sensors」 Solid State Ionics **172**(2004), 527-531
2. M.O.Abou - Helal and W.T.Seeber 「Preparation of TiO<sub>2</sub> thin films by spray pyrolysis to be used as a photocatalyst」 Applied Surface Science **195** (2002), 53-62
3. Arturo I Martinez, Dwight R Acosta and Alcides A Lopez [Effect of deposition methods on the properties of photocatalytic TiO<sub>2</sub> thin films prepared by spray pyrolysis and magnetron sputtering] J. Phys. : Condens.Matter **16** (2004), S2335-S2344.

### 【謝辞】

本研究では、システム工学部宇野准教授の研究室のスプレー法実験機器を使用し、TiO<sub>2</sub>薄膜の作成を行いました。薄膜の作成に関するアドバイスをいただいた。感謝いたします。